

방향족 성분이 포함된 액-액 상평형 실험 및 계산

이성진*, 김화용¹
 세명대학교, 서울대학교¹
 (pappi68@hanmail.net*)

The Measurement and Estimation of Liquid-Liquid Equilibrium containing Aromatic Compounds

Sungjin Lee*, Hwayong Kim¹
 Semyung University, Seoul National University¹
 (pappi68@hanmail.net*)

서론

이 연구는 우리나라 여러정유회사에서 상용화된 방향족추출공정에 초점을 맞춰, 공정을 해석하고 개선하기 위한 기본자료인 액-액 상평형 데이터를 얻고자 했다. 액-액 상평형 실험은 상온에서 수행했다. 또한 여기서 얻어진 데이터를 토대로 상평형 계산을 수행했다.

현재 방향족추출 용제를 포함한 액-액 상평형 데이터는 충분히 확보되어 있지 않은 상황이다. 이는 용제의 특성 때문이다. 대체로 녹는점과 끓는점이 상당히 높기에 상평형 실험을 수행하는 것이 쉽지 않다. 또한, 실제 공정모사는 실험데이터를 토대로 계산된 상호작용 파라미터를 이용하여 공정온도까지 확장시키는 방법으로 수행된다.

따라서, 본 연구에서는 방향족 추출용제를 포함한 액-액 상평형 실험 데이터를 확보하고, 이를 토대로 상평형 계산을 수행하고자 한다. 상평형 계산에 사용되는 모델식은 UNIQUAC[1998] 과 NRTL[1998]을 사용하였다.

본론

1. 실험

1-1 실험장치

액-액 상평형 데이터를 얻기위해서 Haddad 와 Edmister[1972] 의 실험장치를 응용하여 제작하였다. $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 의 오차범위를 갖는 항오조를 사용하였고, 150ml 정도의 평형셀을 사용하였으며, 평형셀 안의 상변화를 관찰하기 위해서 투명한 재킷을 제작하였다.

1-2 실험방법

방향족 성분으로 Benzene과 Toluene, 방향족 추출용제로 sulfolane, 파라핀 성분으로 octane 등을 선정하여 실험시스템을 구성하였다. 항온을 유지하고 있는 평형셀 안에

액체혼합물을 넣고 충분한 시간동안 교반하였다. 교반을 멈추고, 평형상태에 도달하도록 2-3 시간 동안 방치해 두었다. 두 개의 주사기를 통해 갈라진 두상의 아랫상과 윗상에서 시료를 채취했다. 채취된 시료의 조성은 불꽃이온화 검출기가 장착된 가스크로마토그래피를 통해 분석했다.

이와같은 실험조작을 전체조성이 다른 액체혼합물에 대해 반복하였다. 또한 온도를 달리해가며 실험을 수행했다.

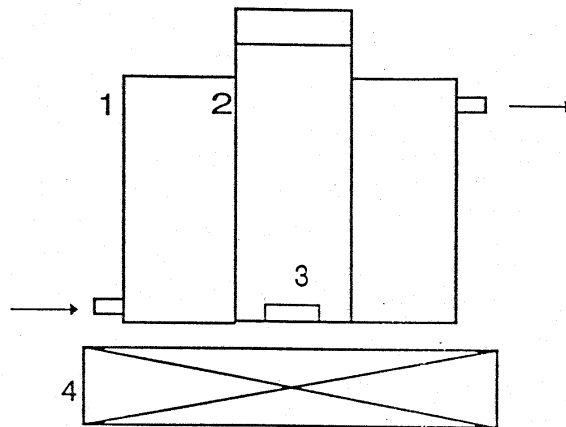


Fig.1 The experimental apparatus for liquid-liquid equilibria at room temperatures

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Jacket | 2. Sample bottle |
| 3. Magnetic stirrer bar | 4. Magnetic stirrer |

2. 실험데이터의 건전성 판별

본 실험에서 구한 데이터의 건전성을 판별하기 위해서 Othmer 와 Tobios[1942]가 tie line 데이터를 직교좌표계로 나타내기 위해 제시한 다음 식,

$$\log\left(\frac{1-w_{22}}{w_{22}}\right) = a \cdot \log\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) + b \quad (1)$$

을 사용하여 직선관계를 조사하였다. 각 시스템에 대해 실험치와 위식을 상호연관시켜 도시해본 결과 거의 직선으로 나타났다. Othmer 와 Tobios 에 따르면 tie line 실험치과 (1) 식에 의해 직선관계를 이루면 그 실험치가 건전하다고 판정하였다. 따라서, 본 연구에서 측정된 Tie line 실험치는 Othmer 와 Tobios 의 관계식을 만족하므로 간접적으로 실험치의 건전성을 확인할 수 있었다.

3. 액-액 상평형 계산

액-액 상평형을 계산하기 위해서 우선 실험을 통한 상평형 데이터의 확보가 필수적이다. 실험을 통해 얻어진 데이터를 토대로 UNIQUAC, NRRL 모델식의 상호작용파라미

터를 추산함으로써 액-액 상평형을 이루는 Tie line 조성을 계산하여 이를 실험치와 비교한다. 계산방법은 k상에서 j 성분의 실험치 tie line 데이터를 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고, 계산치 tie line 데이터를 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음의 목적함수,

$$F = \sum_{i=1}^n \min \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 (X_{jL}^{exp}(i) - X_{jL}^{cal}(i))^2 \quad (2)$$

을 최소화 시켰다. 목적함수를 최소화시키는 파라미터를 추산하는 과정에서 UNIQUAC, NRTL 모델식을 혼합깁스자유에너지식과 결합하여 $X_{jk}^{cal}(i)$ 을 계산하고, 이를 tie line 실험치와 상호 연관시켰다. 한편, UNIQUAC, NRTL 모델 내의 τ_{ij} 값은 i-j 쌍의 상호에너지 파라미터 와의 차가 되므로 U_{ij} (혹은, g_{ij})와 U_{ii} (혹은, g_{ii})에 똑같은 값을 더해도 τ_{ij} 값은 변하지 않으므로 과도깁스에너지도 변하지 않는다. 이는 U_{ij} (혹은, g_{ij}) 중에 하나를 임의로 선택해도 최소화 계산도중 고정할 수 있다는 의미가 된다.

그러므로 본 연구에서 추산하려고 하는 모델 내의 파라미터는 Varhegyi 과 Eon[1977] 이 제시한 방법에 의해 NRTL 모델식에서는 g_{11} 을 UNIQUAC 모델식에서는 U_{11} 을 고정시켰으며, 또한 NRTL 식에서 a_{13} 와 a_{23} 를 기액 상평형 계산 결과로부터 얻어진 파라미터로 대체하여 고정시켰다. 따라서, NRTL 식에서는 다음의 6개의 초기 파라미터를 고정시켰고,

$$g_{22}, g_{33}, g_{12}, g_{13}, g_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (3)$$

UNIQUAC 식에서는 다음의 5개 파라미터,

$$U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (4)$$

를 초기파라미터로 설정하여 Hook-Jeeve[1961]의 Direct search method 로 일정한 증분 만큼 씩, 초기 파라미터에 더하거나 감해서 목적함수(F)를 최소화 시키는 증분을 취함으로써 tie line 데이터가 각 단계에서 계산되었다.

한편, 각 모델에 있는 파라미터가 물리적으로 의미있는 용해도 곡선을 나타내기 위해서 부분혼합 영역에 들어오는 초기 파라미터를 제한하였고, 만약 부분혼합 영역에 들어오지 않으면 컴퓨터 계산을 정지하도록 하였다. 또한 목적함수 최적화 계산 도중 발산을 방지하기 위해서 과도깁스자유에너지는 평형상에서 최소가 된다는 제한 조건 하에서 파라미터의 하한치와 상한치를 정해주었다.

또한, 실험으로 구한 액-액 상평형 데이터와 각 모델에 의해 계산된 계산치에 대한 Root-Mean-Square-Deviation(RMSD) 는 다음식,

$$\text{RMSD} = 100 \cdot \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 \frac{(X_{jL}^{exp}(i) - X_{jL}^{cal}(i))^2}{6n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

으로부터 계산되었다. 여기서 n은 Tie line 갯수이다. RMSD 는 실험치와 계산치의 일치 정도를 나타내는 척도이다.

결론

방향족 성분으로 Benzene과 Toluene, 방향족 추출용제로 sulfolane, 파라핀 성분으로 octane 등을 선정한 실험시스템의 상평형 실험을 수행하였다.

실험데이터의 건전성 판별을 위해, Othmer 와 Tobias 가 제시한 경험식을 이용하였다. 직선관계가 입증되었다.

UNIQUAC 모델식과 NRTL 모델식을 활용하여, 액-액 상평형 계산을 수행했으며, 상호작용 파라미터를 구했다. RMSD를 이용하여 실험치와 계산치를 비교해 본 결과 NRTL 모델식과 UNQUAC 모델식의 모사성이 뛰어난을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Hooke,R. and Jeeves,T.A., J.Assoc.Comp.Mach., 8, 212(1961).
2. Othmer,D.F., and Tobias,P.E., Ind.Eng.Chem., 34, 693(1942).
3. P.O.Haddad and W.C.Edmister, J.Chem.Eng., 17, 275(1972).
4. Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., The Properties of Gases and Liquids , 4nd ed., McGraw-Hill, New York(1998).
5. Varhegyi,G. and Eon.C., I&EC Fundam., 16, 182(1977)